

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-319990

(43) 公開日 平成5年(1993)12月3日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C30B 29/06	502	A 7821-4G		
15/00		Z		
H01L 21/208		P 9277-4M		

審査請求 未請求 請求項の数3 (全6頁)

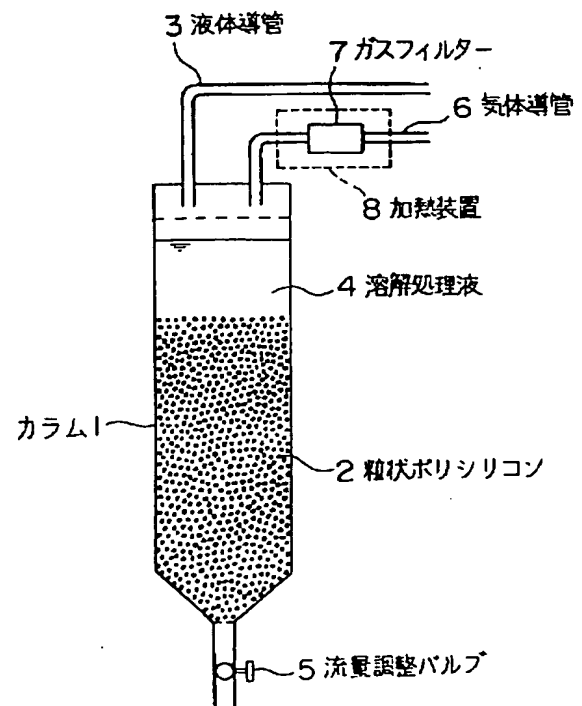
(21) 出願番号	特願平4-152710	(71) 出願人	000221122 東芝セラミックス株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日	平成4年(1992)5月20日	(72) 発明者	有賀 昌三 神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミックス株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	田中 雅文 神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミックス株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 高 雄次郎

(54) 【発明の名称】 粒状シリコン原料の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 不純物を含む粒状シリコン原料に純化処理を施して高純度の粒状シリコン原料を得る。

【構成】 粒径0.1 μm 以上のシリコン2が収容された筒状容器1内に、シリコン及び二酸化珪素の両者を溶解可能な溶解処理液4を導入して、収容された粒状シリコンすべてを実質的に浸漬状態として溶解洗浄処理を行い、ついで実質的に浸漬状態を維持したまま溶解処理液の排出及び洗浄液の導入を行って洗浄した後、粒状シリコンを乾燥することにより、粒状シリコンを筒状容器内に収容された状態で純化処理して製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粒径 0. 1 μm 以上の粒状のシリコンが収容された筒状容器内に、シリコンおよび二酸化珪素の両者を溶解可能な溶解処理液を導入して、収容された粒状シリコンすべてを実質的に浸漬状態として溶解洗浄処理を行い、ついで実質的に浸漬状態を維持したまま溶解処理液の排出および洗浄液の導入をおこなって洗浄をした後、粒状シリコンを乾燥することを特徴とする粒状シリコン原料の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の粒状シリコン原料の製造方法において、溶解洗浄処理の前に、筒状容器内において粒状シリコンの表面に酸化膜を成長させる処理を施すことを特徴とする粒状シリコン原料の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 記載の粒状シリコン原料の製造方法において、溶解洗浄処理の前に、筒状容器内に塩化水素ガスを導入しドライクリーニング処理を施すことを特徴とする粒状シリコン原料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】 本発明は粒状のシリコン原料、特に半導体装置用シリコンウエハの製造に適用されるチョクラスキー法（以下、CZ法）における原料として使用される粒状の多結晶（ポリ）シリコンの製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 シリコン単結晶のCZ法による製造は、インゴットの 1 本毎に塊状のポリシリコンをるつぽに充填し、塊状ポリシリコンをカーボンヒーター等により加熱融解し、この融液に種結晶を浸して回転させながら引き上げることによって行われる。

【 0 0 0 3 】 しかし、単結晶インゴットの大口徑、長大化に伴って、一度にるつぽに充填される塊状ポリシリコンが多量となり、るつぽ等が大型化するのを回避するため、近年、粒径 0. 2 ~ 3 mm の粒状ポリシリコンを連続的にるつぽに供給し、大型の単結晶インゴットを引き上げることが試みられている。

【 0 0 0 4 】 このような粒状のポリシリコン原料は一般的に流動層反応法で製造されている。ところが、そのような従来の製造方法によって製造された粒状のポリシリコン原料は、その表面上に付着した塵埃等の不純物、原料表面に自然発生する自然酸化膜中の不純物、原料内部に存在する不純物等が多いため、このようなポリシリコン原料を用いて製造されたシリコン単結晶インゴットは不純物が多く、また結晶欠陥が多いため実用に供する事ができないものが多かった。そのため、原料となる粒状のポリシリコン原料を、ピーカー、バケツ等の容器に入れ、フッ酸等の酸をいれて攪拌しその表面の不純物を除去しようとしていた。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、そのよ

うな従来の処理では粒状のポリシリコン原料の純度の向上がほとんどみられないものであった。そのため、欠陥のないシリコン単結晶インゴットの製造原料としての高純度の粒状のシリコン原料が求められていた。

【 0 0 0 6 】 そこで本発明は、不純物を含む粒状のシリコン原料に純化处理を施して高純度の粒状のシリコン原料を得ることのできる粒状のシリコン原料の製造方法の提供を目的とする。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】 本発明により提供される課題の解決手段は、粒径 0. 1 μm 以上の粒状シリコンが収容された筒状容器内に、シリコンおよび二酸化珪素の両者を溶解可能な溶解処理液を導入して、収容された粒状シリコンすべてを実質的に浸漬状態として溶解洗浄処理を行い、ついで実質的に浸漬状態を維持したまま溶解処理液の排出および洗浄液の導入をおこなって洗浄をした後、粒状シリコンを乾燥することを特徴とする粒状シリコン原料の製造方法である。

【 0 0 0 8 】 また、本発明により提供される課題の他の解決手段は、前記粒状シリコン原料の製造方法において、溶解洗浄処理の前に、筒状容器内において粒状シリコンの表面に酸化膜を成長させる処理を施すことを特徴とする粒状シリコン原料の製造方法、である。

【 0 0 0 9 】 また、本発明により提供されるさらに他の解決手段は、前記粒状シリコン原料の製造方法において、溶解洗浄処理の前に、筒状容器内に塩化水素ガスを導入しドライクリーニング処理を施すことを特徴とする粒状シリコン原料の製造方法で、である。

【 0 0 1 0 】 本発明において、溶解洗浄処理に用いられるシリコンおよび二酸化珪素の両者を溶解可能な溶液として、フッ酸および硝酸の混合物の水溶液（ $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ）、あるいはさらに塩酸を加えたもの（ $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ ）等の酸系の溶液が好ましく用いられる。

【 0 0 1 1 】 また、粒状シリコン原料の乾燥に際しては、不活性ガスまたは清浄化された空気を筒状容器内に導入する事により行われることが清浄化およびスループット性の向上の面から好ましい。これらの乾燥用気体としては、高純度の窒素ガスが、純度の点およびシリコン原料表面に不必要に酸化膜を成長させない点から好ましい。これらの乾燥用気体は、容器内への導入の前に、必要に応じて加熱しておくことができ、これにより、乾燥時間の短縮を図ることができる。

【 0 0 1 2 】

【作用】 上記手段においては、高純度の粒状のシリコン原料は筒状容器内に収容された状態で純化处理されて製造される。筒状容器は実質的に密閉されることが好ましい。密閉することにより、空気中の塵埃による汚染、あるいは空気中の酸素による不純物を含む酸化膜の形成を防止できる。また、塩化水素ガスによる気体洗浄処理を

行う場合には密閉することが必要となる。

【0013】シリコン原料を収納した筒状容器内にシリコンおよび二酸化珪素の両者を溶解できる溶解処理液を導入して、収容した粒状のシリコン原料を実質的に浸漬状態とすることにより、シリコン原料表面の自然酸化膜および酸化膜の下にあるシリコン本体の一部を溶解しシリコン原料に付着しているあるいは含まれている不純物を除去する。ついでシリコン原料の浸漬状態を実質的に維持したまま溶解処理液の筒状容器外への排出および洗浄液の容器内への導入を行う。これにより、溶解処理液中に溶出した不純物の容器外への排出が行われる。これは処理されたシリコン原料に不純物が再付着する事を防止できる程度まで洗浄液の導入および排出をおこなうことによって達成される。

【0014】ここで重要なことは、溶解処理液の排出あるいは洗浄液の導入を開始してから溶解不純物の再付着が防止できる程度に容器内の液体が洗浄液に置換されるまでの間に、処理されているシリコン原料を実質的に空気（容器内の雰囲気）にさらさないことである。シリコン原料が空気にさらされると、自然酸化膜が形成される。すると、せっかく溶解洗浄処理により溶解液中に溶出した不純物が前記自然酸化膜中に取り込まれてしまい、高純度のシリコン原料を製造することができなくなる。容器内の雰囲気を非酸化性雰囲気に置換しておいても、雰囲気にさらされ乾燥する際に同様に不純物の再付着が生じてしまい、高純度のシリコン原料を製造できなくなる。

【0015】溶解処理液の導入の前に粒状のシリコン原料の表面に酸化膜成長処理を施しても良い。これにより、シリコン原料粒子内に存在する不純物が上記酸化膜成長処理によって形成・成長された酸化膜中にトラップされる。この酸化膜を溶解洗浄処理により除去する事により、表面のみならずシリコン原料粒子内部に存在する不純物を除去ないし低減する事ができる。酸化膜の成長処理は、加熱されたクリーンな空気、好ましくは加熱された酸素を含むガスを筒状容器内に導入することによって行うことができる。

【0016】また、溶解処理液の導入の前に筒状容器内に塩化水素ガスを導入しドライクリーニング処理を施すことにより、シリコン原料中に含まれるFe、Cr等の不純物を除去することができる。

【0017】酸化膜成長処理およびドライクリーニング処理は必要に応じて行えば良いが、両者を行うことによってより高純度のシリコン原料を製造することが可能である。

【0018】酸化膜の成長処理またはドライクリーニング処理あるいは洗浄後に乾燥する際に導入される気体を加熱する手段としては、筒状容器の外部に設けた加熱装置を用いても良く、あるいは筒状容器の上部に例えば複数の穴の空いたSi板を収容し、高周波加熱によってこ

のSi板を発熱させて、導入される気体を加熱するようにしても良い。

【0019】本発明を実施するのに好適な筒状容器として、容器底部に気体あるいは液体排出用の流量調整バルブを有するカラム形状のものが用いられる。酸化膜成長処理あるいはドライクリーニング処理における処理ガスの排出もこの排出口を利用することができる。

【0020】また、筒状容器の材質としては、溶解処理液に侵されない材質のもので容器からの汚染が防止できるものが良いが、コストや高純度化の達成のしやすさ等を考慮すると、石英、テフロン、SiC、Si、N、Si、またはSi含浸SiCからなるものが用いられる。

【0021】本発明の溶解洗浄処理あるいは洗浄処理に際しては、溶解処理液あるいは洗浄液は筒状容器内に滞留させて処理を行っても良いし、あるいは容器底部からの溶液の排出量と供給量を調整してシリコン原料の浸漬状態を保つようにしても良い。また、実質的に浸漬状態を維持したまま溶解処理液の排出および洗浄液の導入を行う方法として、容器底部にバルブ付きの排出口を有するカラムを使用し、洗浄液を導入しながらバルブの開きを調整し溶解処理液を排出する方法が用いられる。

【0022】本発明において、最終的な洗浄が終了し、洗浄液が排出された後シリコン原料が空気に晒される際には当然自然酸化膜が形成されることはやむを得ないが、洗浄液により雰囲気が清浄化されているので不純物の取り込みを最小限にする事ができる。

【0023】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面を参照して説明する。図1は本発明の一実施例の粒状シリコン原料の製造方法の実施に供した純化装置の概略構成図である。

【0024】実施例1

まず、高純度の石英ガラスからなるカラム1（内径40mm、長さ160mm、内容積200ml）内に、10gの粒状ポリシリコン2（粒径0.2～1.5mm）を収容した。溶解処理液としてフッ酸系の溶液を用い、図示しない酸溶液タンクから液体導管3を介して供給される所要量（100ml）のフッ酸系の溶解処理液4をカラム1の上方から注入し、カラム1の下部の流量調整バルブ5を開いてフッ酸系の溶解処理液4を所要時間（10分間）で排出するように調整して溶解洗浄処理をした後、図示しない純水タンクから上記液体導管3を介して供給される所要量（100ml）の純水（洗浄液）をカラム1の上方から注入し、所要時間（10分間）をかけて純水をすべて排出して水洗浄した。

【0025】この溶解洗浄から水洗浄への切り換えの間に、粒状ポリシリコン2の上部が空気にふれないように、フッ酸系の溶解処理液4がポリシリコン層に達する前に純水の注入を開始した。

【0026】 5 ついで、洗浄水を排出すると共に、図示しないガスタンクから気体導管6を介して供給され、かつ気体導管6に介装したガスフィルター7及び加熱装置8によって除塵及び加熱（120℃）されたN₂ガスをカラム1の上方から導入して粒状ポリシリコン2を乾燥した。

【0027】 溶解処理液組成を表1に示すように変え、上記粒状シリコン原料の製造方法によって得られた粒状ポリシリコンに含まれる不純物の量は、純化前の粒状ポリシリコンのそれを併記する表1に示すようになった。

【0028】

【表1】

溶解処理液組成 HF:HNO ₃ :H ₂ O:HCl	Al	Fe	Ni	Cr	Cu (ppb)
1: 0: 99	<0.1	2.1	1.8	0.3	<0.1
1: 5: 94	0.2	3.1	2.3	0.6	<0.1
10: 0: 90	0.2	1.9	1.9	0.4	<0.1
10: 10: 70: 10	<0.1	5.5	3.6	1.3	<0.1
純 化 前	0.2	7.7	7.0	1.6	<0.1

HF 半導体工業用 50%

HNO₃ 原子吸光用 68%

HCl " 38%

【0029】 従って、純化前に比して不純物、特にFe, Niを大幅に減少できることがわかる。

【0030】 又、純化処理後の粒状ポリシリコン5gを純水100ml中に入れ、液中パーティクルカウンターで2.0μm以上の浮遊粒子を測定したところ、7個となり、処理前の粒状ポリシリコンのそれが1000個であるのに対し、大幅にダストを減少できることがわかった。

【0031】 比較例1

実施例1における溶解洗浄から水洗浄への切り換えの際

に、いったん溶解処理液をすべて筒状容器内から排出した後純水を注入したことを除いて、実施例1の手順が繰り返された。本比較例1では、溶解洗浄から水洗浄への切り換えの間に、粒状ポリシリコンは空気に晒された。

【0032】 溶解処理液の組成を表2に示すように変え、得られた粒状のポリシリコン原料に含まれる不純物の量を表2に示した。

【0033】

【表2】

溶解処理液組成 HF:HNO ₃ :H ₂ O	Al	Fe	Ni	Cr	Cu (ppb)
1: 0: 99	2.6	3.4	6.3	0.7	<0.1
1: 5: 94	2.5	2.5	5.6	0.6	<0.1
1: 10: 89	1.6	3.7	7.0	0.9	<0.1
1: 20: 79	4.2	19	7.3	2.0	<0.1
純 化 前	0.3	4.5	4.4	1.9	<0.1

HF 半導体工業用 50%

HNO₃ 原子吸光用 68%

【0034】 用いられた粒状のポリシリコン原料の純度 50 が実施例1に用いられたものと比べ、Fe, Niにおいて

は高い。それにも係わらず処理された粒状のシリコン原料の純度は実施例 1 に比べて悪いことがわかる。しかも溶解処理液の組成によっては、処理前よりも含有される不純物が増加していることがわかる。これは、試薬中に含まれる不純物などが逆にシリコン粒子にトラップされたのではないかと考えられる。

【0035】また、従来におけるバケツやビーカーを用いた方法においても比較例 1 と同様に空気に触れることに加え、空気中に浮遊する塵埃に含まれる不純物に対しても開かれた環境にあるため純度の向上が期待できない。

【0036】実施例 2

まず、実施例 1 と同様に高純度の石英ガラスからなるカラム 1 内に、10 g の粒状ポリシリコン 2 を充填した後、カラム 1 内の上部に納置した多孔性の Si 円板（図示せず）を高周波加熱により 600～1000℃の温度に加熱すると共に、流量調整バルブ 5 を開き、かつ図示しないガスタンクから気体導管 6 のガスフィルター 7 を経て除塵されたクリーン空気又は酸素を含む不活性ガスを、カラム 1 の上方から上記 Si 円板を通して導入し、粒状ポリシリコン粒子の表面に予め酸化膜成長処理を施して粒状ポリシリコン粒子の表面に所要厚さの酸化膜を形成した。

	A l	F e	N i	C r	C u (ppb)
実施例 1	<0.1	2.1	1.8	0.3	<0.1
実施例 2	<0.1	1.7	1.3	0.2	<0.1
純 化 前	0.2	7.7	7.0	1.6	<0.1

【0041】従って、溶解洗浄の前に、粒状ポリシリコン粒子の表面に酸化膜を形成することによって、粒子中の不純物が酸化膜中にトラップされるので、一層純度を高め得ることがわかる。

【0042】なお、上記各実施例においては、カラムを石英ガラス製とする場合について説明したが、これに限定されるものではなく、フッ酸系の溶解処理液に侵かされないテフロン、SiC、Si、N、Si 含浸 SiC からなるものを用いても同様の効果が得られた。

【0043】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の粒状シリコン原料の製造方法によれば、粒状のシリコン原料が筒状容器に収容された状態で純化处理されて製造されるので、汚染の機会が少なくなって高純度のものを得ることができると共に、比較的簡単に大量の処理を行うことができ、かつ操作に熟練が不要で自動化が可能にできる。又、溶解洗浄処理の前に酸化膜成長処理を施すことによ

【0037】ついで、図示しない酸溶液タンクから液体導管 3 を介して供給される所要量（100ml）のフッ酸系の溶解処理液 4 をカラム 1 の上方から注入し、所要時間（80分間）で排出するようにカラム 1 の流量調整バルブ 5 を調整して溶解洗浄した後、粒状ポリシリコン 2 が空気に触れないように図示しない純水タンクから液体導管 3 を介して供給される所要量（100ml）の純水（洗浄液）をカラム 1 の上方から注入し、溶解処理液 4 の排出後に所要時間（50分間）で排出するように流量調整バルブ 5 を調整して水洗浄した。

【0038】最後に、洗浄水を排出すると共に、図示しないガスタンクから気体導管 6 を介して供給され、かつ気体導管 6 に介装したガスフィルター 7 及び加熱装置 8 によって除塵及び加熱（120℃）された N₂、Ar 等の不活性ガス又はクリーン空気をカラム 1 の上方から導入して粒状ポリシリコン 2 を乾燥した。

【0039】この純化处理方法によって得られた粒状ポリシリコンに含まれる不純物の量は、実施例 1 の方法によって得られた粒状ポリシリコンのそれを併記する表 3 に示すようになった。

【0040】

【表 3】

り、酸化膜中に粒子中の不純物がトラップされるので、一層純度を高めることができる。更に、溶解洗浄処理の前のドライクリーニング処理を施すことにより、シリコン原料中に含まれる Fe、Cr 等の不純物を除去することができる。

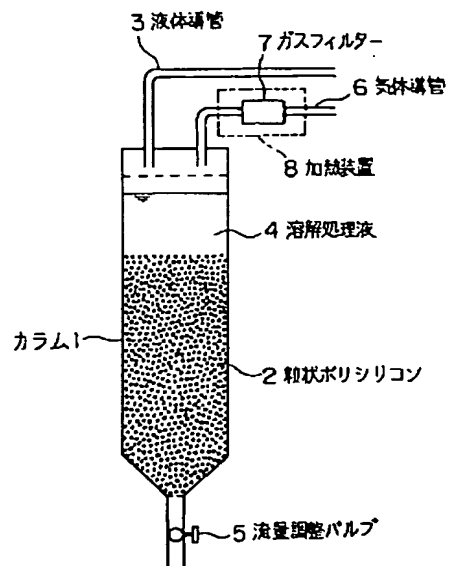
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施例の粒状シリコン原料の製造方法の実施に供した純化装置の概略構成図である。

【符号の説明】

- 1 カラム（筒状容器）
- 2 粒状ポリシリコン
- 3 液体導管
- 4 溶解処理液
- 5 流量調整バルブ
- 6 気体導管
- 7 ガスフィルター
- 8 加熱装置

【図 1】



*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

Bibliography

(19) [Publication country] Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of official gazette] Open patent official report (A)

(11) [Publication No.] JP,5-319990,A

(43) [Date of Publication] December 3, Heisei 5 (1993)

(54) [Title of the Invention] The manufacture approach of a granular silicon raw material

(51) [The 5th edition of International Patent Classification]

C30B 29/06 502 A 7821-4G

15/00 Z

H01L 21/208 P 9277-4M

[Request for Examination] Un-asking.

[The number of claims] 3

[Number of Pages] 6

(21) [Application number] Japanese Patent Application No. 4-152710

(22) [Filing date] May 20, Heisei 4 (1992)

(71) [Applicant]

[Identification Number] 000221122

[Name] Toshiba Ceramics Co., Ltd.

[Address] 1-26-2, Nishi-Shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo

(72) [Inventor(s)]

[Name] Ariga Shozo

[Address] 30, Soya, Hadano-shi, Kanagawa-ken Inside of a Toshiba Ceramics Co., Ltd. central lab

(72) [Inventor(s)]

[Name] Tanaka Masafumi

[Address] 30, Soya, Hadano-shi, Kanagawa-ken Inside of a Toshiba Ceramics Co., Ltd. central lab

(74) [Attorney]

[Patent Attorney]

[Name] Quantity Yujiro

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

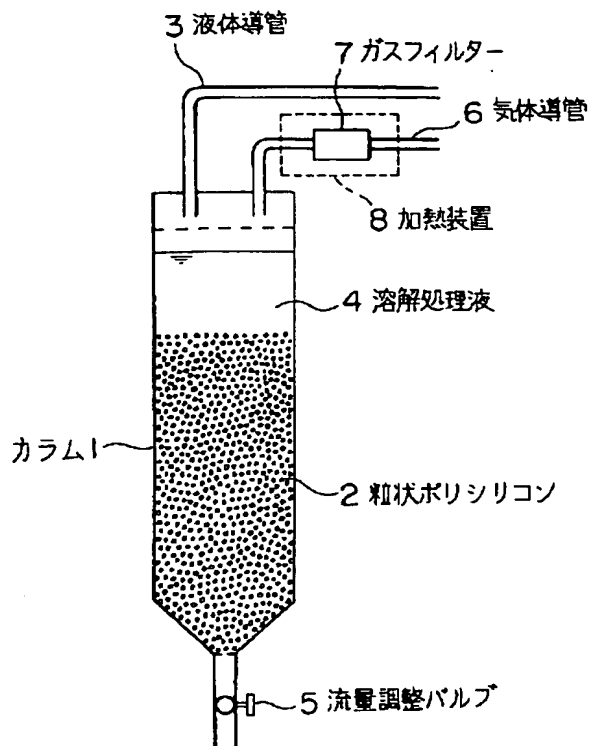
Epitome

(57) [Abstract]

[Objects of the Invention] Purification processing is performed to the granular silicon raw material containing an impurity, and the granular silicon raw material of a high grade is obtained.

[Elements of the Invention] In the tubed container 1 with which silicon 2 with a particle size of 0.1 micrometers or more was held, the dissolution processing liquid 4 which can dissolve both silicon and silicon dioxide is introduced. After washing by performing discharge of dissolution processing liquid, and installation of a penetrant remover, performing dissolution washing processing for all the held granular silicon as an immersion condition substantially, and maintaining an immersion condition substantially subsequently, by drying granular silicon In the condition of having held in the tubed container, purification processing is carried out and granular silicon is manufactured.

[Translation done.]



[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the tubed container with which granular silicon with a particle size of 0.1 micrometers or more was held, the dissolution processing liquid which can dissolve both silicon and silicon dioxide is introduced. The manufacture approach of the granular silicon raw material characterized by drying granular silicon after performing dissolution washing processing for all the held granular silicon as an immersion condition substantially and washing by performing discharge of dissolution

processing liquid, and installation of a penetrant remover, maintaining an immersion condition substantially subsequently.

[Claim 2] The manufacture approach of the granular silicon raw material characterized by performing processing into which an oxide film is grown up on the front face of granular silicon into a tubed container before dissolution washing processing in the manufacture approach of a granular silicon raw material according to claim 1.

[Claim 3] The manufacture approach of the granular silicon raw material characterized by introducing hydrogen chloride gas in a tubed container, and performing dry-cleaning processing before dissolution washing processing in the manufacture approach of a granular silicon raw material according to claim 1.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of the granular polycrystal (Pori) silicon used as a granular silicon raw material, especially a raw material in the Czochralski method (the following, CZ process) applied to manufacture of the silicon wafer for semiconductor devices.

[0002]

[Description of the Prior Art] The manufacture by the CZ process of a silicon single crystal fills up a crucible with massive polish recon for [of an ingot / every], carries out heating fusion of the massive polish recon at a carbon heater etc., and is performed by pulling up dipping seed crystal in this melt and rotating it.

[0003] However, the massive polish recon with which a crucible is filled up at once becomes abundant with the diameter of macrostomia of a single crystal ingot, and huge-izing, in order to avoid that a crucible etc. is enlarged, granular polish recon with a particle size of 0.2-3mm is continuously supplied to a crucible in recent years,

and to pull up a large-sized single crystal ingot is tried.

[0004] Generally such a granular polish recon raw material is manufactured by the fluid bed reacting method. However, the silicon single crystal ingot manufactured using such a polish recon raw material since the granular polish recon raw material manufactured by such conventional manufacture approach had many impurities, such as dust which adhered on the front face, impurities in the natural oxidation film spontaneously generated on a raw material front face, impurities that exist in the interior of a raw material had many with which practical use cannot be presented since there are many crystal defects. Therefore, the granular polish recon raw material used as a raw material tended to be paid to containers, such as a beaker and a bucket, acids, such as fluoric acid, tended to be put in and stirred, and it was going to remove the impurity of the front face.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in such conventional processing, the improvement in the purity of a granular polish recon raw material was what is hardly seen. Therefore, the granular silicon raw material of the high grade as a manufacture raw material of a silicon single crystal ingot without a defect was called for.

[0006] Then, this invention aims at offer of the manufacture approach of a granular silicon raw material that purification processing can be performed to the granular silicon raw material containing an impurity, and the granular silicon raw material of a high grade can be obtained.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The solution means of the technical problem offered by this invention introduces the dissolution processing liquid which can dissolve both silicon and silicon dioxide in the tubed container with which granular silicon with a particle size of 0.1 micrometers or more was held. After performing dissolution washing processing for all the held granular silicon as an immersion condition substantially and washing by performing discharge of dissolution processing liquid, and installation of a penetrant remover, maintaining an immersion condition substantially subsequently, it is the manufacture approach of the granular silicon raw material characterized by drying granular silicon.

[0008] moreover, the manufacture approach of the granular silicon raw material characterized by other solution means of the technical problem offered by this invention performing processing into which an oxide film is grown up on the front face of granular silicon into a tubed container before dissolution washing processing in the manufacture approach of said granular silicon raw material -- it comes out.

[0009] moreover, in the manufacture approach of said granular silicon raw material, before dissolution washing processing, other solution means are the manufacture approaches of the granular silicon raw material characterized by introducing hydrogen chloride gas and performing dry-cleaning processing, and come out in a tubed container at the pan offered by this invention.

[0010] In this invention, it considers as the solution which can dissolve both silicon used for dissolution washing processing, and silicon dioxide, and the solution of acid systems, such as a water solution ($\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) of the mixture of fluoric acid and a nitric acid or a thing ($\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$) which added the hydrochloric acid further, is used preferably.

[0011] Moreover, it is desirable from the field of improvement in defecation and throughput nature to be carried out by introducing inert gas or the defecated air in a tubed container on the occasion of desiccation of a granular silicon raw material. As these gases for desiccation, the nitrogen gas of a high grade is desirable from the point of not growing up an oxide film unnecessary for the point and silicon raw material front face of purity. These gases for desiccation can be heated if needed, before installation into a container, and thereby, they can aim at compaction of the drying time.

[0012]

[Function] In the above-mentioned means, in the condition of having held in the tubed container, purification processing is carried out and the granular silicon raw material of a high grade is manufactured. As for a tubed container, being sealed substantially is desirable. By sealing, the contamination by the dust in air or formation of the oxide film containing the impurity by the oxygen in air can be prevented. Moreover, in performing gas washing processing by hydrogen chloride gas, it is necessary to seal.

[0013] by making substantially into an immersion condition the granular silicon raw material which introduced and held the dissolution processing liquid which can dissolve both silicon and silicon dioxide into the tubed container which contained the silicon raw material, some bodies of silicon under the natural-oxidation film of a silicon raw material front face and an oxide film were dissolved, and it has adhere to the silicon raw material -- it is -- it is -- the impurity contain removes.

Subsequently, installation into discharge out of the tubed container of dissolution processing liquid and the container of a penetrant remover is performed, maintaining the immersion condition of a silicon raw material substantially. Thereby, discharge out of the container of the impurity eluted in dissolution processing liquid is performed. This is attained by performing installation and discharge of a penetrant remover to extent which can prevent that an impurity carries out the reattachment to the processed silicon raw material.

[0014] An important thing is not exposing substantially the silicon raw material which will be processed by the time the liquid in a container is permuted by extent which can prevent the reattachment of a dissolution impurity by the penetrant remover, after starting discharge of dissolution processing liquid, or installation of a penetrant remover to air (ambient atmosphere in a container) here. If a silicon raw material is exposed to air, the natural oxidation film will be formed. The impurity eluted in the solution by dissolution washing processing with much trouble will be incorporated in said natural oxidation film, and it becomes impossible then, to manufacture the

silicon raw material of a high grade. Even if it permutes the ambient atmosphere in a container by the non-oxidizing atmosphere, in case it is exposed to an ambient atmosphere and dries, the reattachment of an impurity arises similarly, and it becomes impossible to manufacture the silicon raw material of a high grade.

[0015] Oxide-film growth processing may be performed to the front face of a silicon raw material granular before installation of dissolution processing liquid. Thereby, the trap of the impurity which exists in a silicon raw material particle is carried out into the oxide film which formed and grew by the above-mentioned oxide-film growth processing. By removing this oxide film by dissolution washing processing, not only a front face but the impurity which exists in the interior of a silicon raw material particle can be removed thru/or reduced. Growth processing of an oxide film can be performed by introducing the gas containing the heated clean air and the oxygen heated preferably in a tubed container.

[0016] Moreover, impurities, such as Fe, Cr, etc. which are contained in a silicon raw material, are removable by introducing hydrogen chloride gas in a tubed container, and performing dry-cleaning processing before installation of dissolution processing liquid.

[0017] Although what is necessary is just to perform oxide-film growth processing and dry-cleaning processing if needed, it is possible by performing both to manufacture the silicon raw material of a high grade more.

[0018] Si plate as for which could use the heating apparatus formed in the exterior of a tubed container as a means to heat the gas introduced in case it dries after growth processing of an oxide film, dry-cleaning processing, or washing, or two or more holes were vacant in the upper part of a tubed container is held, and this Si plate is made to generate heat by high-frequency heating, and you may make it heat the gas introduced.

[0019] As a suitable tubed container to carry out this invention, the thing of a column configuration which has a positive crankcase ventilation valve for a gas or liquid discharge is used for a container pars basilaris ossis occipitalis. Discharge of the raw gas in oxide-film growth processing or dry-cleaning processing can also use this exhaust port.

[0020] Moreover, although it is the thing of the quality of the material which is not invaded by dissolution processing liquid as the quality of the material of a tubed container and what can prevent the contamination from a container is good, if cost, the ease of carrying out of achievement of high-grade-izing, etc. are taken into consideration, a quartz, Teflon, SiC, Si₃N₄, Si, or the thing that consists of Si sinking [SiC] in will be used.

[0021] Dissolution processing liquid or a penetrant remover may process by making it pile up in a tubed container, or adjusts the discharge and the amount of supply of a solution from a container pars basilaris ossis occipitalis, and you may make it maintain the immersion condition of a silicon raw material on the occasion of dissolution washing processing or washing processing of this invention. Moreover,

the column which has an exhaust port with a bulb is used for a container pars basilaris ossis occipitalis as an approach of performing discharge of dissolution processing liquid, and installation of a penetrant remover, maintaining an immersion condition substantially, and the approach of adjusting the aperture of a bulb and discharging dissolution processing liquid is used, introducing a penetrant remover.

[0022] In this invention, final washing is completed, in case the back silicon raw material with which the penetrant remover was discharged is exposed to air, it is unavoidable that the natural oxidation film is naturally formed, but since the ambient atmosphere is defecated by the penetrant remover, incorporation of an impurity can be made into the minimum.

[0023]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained with reference to a drawing. Drawing 1 is the outline block diagram of the purification equipment with which implementation of the manufacture approach of the granular silicon raw material of one example of this invention was presented.

[0024] an example 1 -- the 10g granular polish recon 2 (particle size of 0.2-1.5mm) was first held in the column 1 (the bore of 40mm, die length of 160mm, 200ml of content volume) which consists of quartz glass of a high grade. The dissolution processing liquid 4 of the fluoric acid system of the requirements (100ml) supplied through a conduit 3 is poured in from the upper part of a column 1. the liquid from the acid solution tank which is not illustrated using the solution of a fluoric acid system as dissolution processing liquid -- After adjusting so that the positive crankcase ventilation valve 5 of the lower part of a column 1 may be opened and the dissolution processing liquid 4 of a fluoric acid system may be discharged by the duration (for 10 minutes), and carrying out dissolution washing processing, the above-mentioned liquid from the demineralised water tank which is not illustrated -- the pure water (penetrant remover) of the requirements (100ml) supplied through a conduit 3 was poured in from the upper part of a column 1, and backwashing by water of all the pure water was discharged and carried out, having applied the duration (for 10 minutes).

[0025] Before the dissolution processing liquid 4 of a fluoric acid system reached between the switches to backwashing by water from this dissolution washing at the polish recon layer so that the upper part of the granular polish recon 2 might not touch air, impregnation of pure water was started.

[0026] subsequently, the gas from the gas holder which is not illustrated while discharging wash water -- it supplies through a conduit 6 -- having -- and a gas -- the gas filter 7 and heating apparatus 8 which were infixed in the conduit 6 -- dust removing and N2 heated (120 degrees C) Gas was introduced from the upper part of a column 1, and the granular polish recon 2 was dried.

[0027] A dissolution processing liquid presentation is changed as shown in Table 1, and the amount of the impurity contained in the granular polish recon obtained by the manufacture approach of the above-mentioned granular silicon raw material

came to be shown in Table 1 which writes it of the granular polish recon before purification together.

[0028]

[Table 1]

溶解处理液組成 HF:HNO ₃ :H ₂ O:HCl	A l	F e	N i	C r	C u (ppb)
1: 0: 99	<0.1	2.1	1.8	0.3	<0.1
1: 5: 94	0.2	3.1	2.3	0.6	<0.1
10: 0: 90	0.2	1.9	1.9	0.4	<0.1
10: 10: 70: 10	<0.1	5.5	3.6	1.3	<0.1
純 化 前	0.2	7.7	7.0	1.6	<0.1

H F 半導体工業用 5 0 %

H N O 3 原子吸光用 6 8 %

H C l " 3 8 %

[0029] Therefore, as compared with purification before, it turns out that an impurity, especially Fe and nickel can be decreased sharply.

[0030] Moreover, when granular polish recon 5g after purification processing was put in into 100ml of pure water and the suspended particle 2.0 micrometers or more was measured at the particle counter in liquid, it became seven pieces and it turned out sharply to it of the granular polish recon before processing being 1000 pieces that dust can be decreased.

[0031] On the occasion of the switch to backwashing by water from dissolution washing in example of comparison 1 example 1, once discharging all dissolution processing liquid out of a tubed container, the procedure of an example 1 was repeated except for having poured in pure water. In this example 1 of a comparison, granular polish recon was exposed to air between the switches to backwashing by water from dissolution washing.

[0032] The presentation of dissolution processing liquid was changed as shown in Table 2, and the amount of the impurity contained in the obtained granular polish recon raw material was shown in Table 2.

[0033]

[Table 2]

溶解处理液組成	A l	F e	N i	C r	C u
HF:HNO ₃ :H ₂ O					(ppb)
1: 0: 99	2.6	3.4	6.3	0.7	<0.1
1: 5: 94	2.5	2.5	5.6	0.6	<0.1
1: 10: 89	1.6	3.7	7.0	0.9	<0.1
1: 20: 79	4.2	19	7.3	2.0	<0.1
純 化 前	0.3	4.5	4.4	1.9	<0.1

H F 半導体工業用 5 0 %

H N O 3 原子吸光用 6 8 %

[0034] that by which the purity of the used granular polish recon raw material was used for the example 1 -- comparing -- Fe and nickel -- it is high if it is. Compared with an example 1, it turns out that the purity of the processed granular silicon raw material is bad in spite of it. And it turns out that the impurity contained depending on [before / processing] the presentation of dissolution processing liquid is increasing. This is considered TORABBU [the impurity contained in a reagent / the silicon particle] conversely.

[0035] Moreover, since it is in the environment opened also to the impurity contained in the dust which floats in air in addition to touching air like the example 1 of a comparison also in the approach using the bucket and beaker in the former, improvement in purity is not expectable.

[0036] an example 2 -- in the column 1 which consists of quartz glass of a high grade like an example 1 first After being filled up with the 10g granular polish recon 2, while heating porous Si disk (not shown) kept in the upper part in a column 1 in temperature of 600-1000 degrees C by high-frequency heating the gas from the gas holder which does not open and illustrate a positive crankcase ventilation valve 5 -- pass the gas filter 7 of a conduit 6 -- the inert gas containing the clean air or oxygen by which dust removing was carried out It introduced through the above-mentioned Si disk from the upper part of a column 1, oxide-film growth processing was beforehand performed to the front face of a granular polish recon particle, and the oxide film of necessary thickness was formed in the front face of a granular polish recon particle.

[0037] The dissolution processing liquid 4 of the fluoric acid system of the requirements (100ml) supplied through a conduit 3 is poured in from the upper part of a column 1. subsequently, the liquid from the acid solution tank which is not illustrated -- After adjusting the volume modulating valve 5 of a column 1 and carrying out dissolution washing so that it may discharge by the duration (for 80

minutes), The pure water (penetrant remover) of the requirements (100ml) supplied through a conduit 3 is poured in from the upper part of a column 1. the liquid from the demineralised water tank which is not illustrated so that the granular polish recon 2 cannot touch air -- Backwashing by water of the positive crankcase ventilation valve 5 was adjusted and carried out so that it might discharge by the duration (for 50 minutes) after discharge of dissolution processing liquid 4.

[0038] the gas from the gas holder which finally is not illustrated while discharging wash water -- it supplies through a conduit 6 -- having -- and a gas -- with the gas filter 7 and heating apparatus 8 which were infixed in the conduit 6, inert gas or clean air, such as dust removing and N2 heated (120 degrees C), and Ar, were introduced from the upper part of a column 1, and the granular polish recon 2 was dried.

[0039] The amount of the impurity contained in the granular polish recon obtained by this purification art came to be shown in Table 3 which writes together it of the granular polish recon obtained by the approach of an example 1.

[0040]

[Table 3]

	A l	F e	N i	C r	C u (ppb)
実施例 1	<0.1	2.1	1.8	0.3	<0.1
実施例 2	<0.1	1.7	1.3	0.2	<0.1
純 化 前	0.2	7.7	7.0	1.6	<0.1

[0041] Therefore, since the trap of the impurity in a particle is carried out into an oxide film by forming an oxide film in the front face of a granular polish recon particle before dissolution washing, it turns out that purity can be raised further.

[0042] In addition, in each above-mentioned example, although the case where a column was made into the product made from quartz glass was explained, it is not limited to this, and even if it used the Teflon which is not used as the dissolution processing liquid of a fluoric acid system in **, SiC, Si3 N4, and the thing that consists of Si sinking [SiC] in, the same effectiveness was acquired.

[0043]

[Effect of the Invention] Since according to the manufacture approach of the granular silicon raw material of this invention purification processing is carried out and a granular silicon raw material is manufactured in the condition of having held in the tubed container, as explained above, while the opportunity of contamination decreases and being able to obtain the thing of a high grade, a lot of processing can be performed comparatively easily, and skill is unnecessary to actuation, and automation is possible possible. Moreover, since the trap of the impurity in a particle

is carried out into an oxide film by performing oxide-film growth processing before dissolution washing processing, purity can be raised further. Furthermore, impurities, such as Fe, Cr, etc. which are contained in a silicon raw material, are removable by performing dry-cleaning processing before dissolution washing processing.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the outline block diagram of the purification equipment with which implementation of the manufacture approach of the granular silicon raw material of one example of this invention was presented.

[Description of Notations]

- 1 Column (Tubed Container)
- 2 Granular Polish Recon
- 3 Liquid -- Conduit
- 4 Dissolution Processing Liquid
- 5 Positive Crankcase Ventilation Valve
- 6 Gas -- Conduit
- 7 Gas Filter
- 8 Heating Apparatus

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

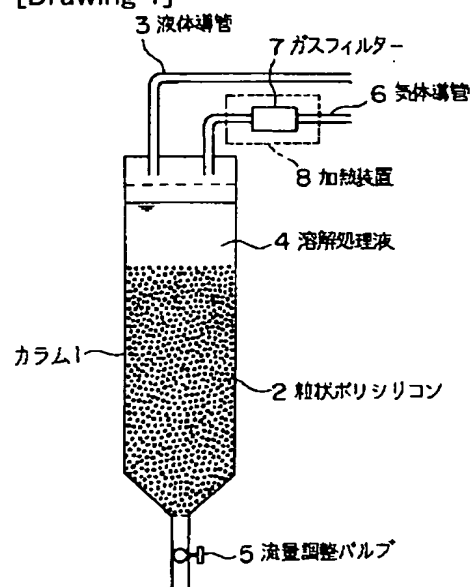
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]